BUNDESKEPUBLIK DEUTS





REC'D 28 MAY 2003 **WIPO** 

08 OCT 2004

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 15 858.4

Anmeldetag:

10. April 2002

Anmelder/Inhaber:

MNEMOSCIENCE GMBH,

Aachen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Haarbehandlung mit

Formgedächtnispolymeren

IPC:

A 61 K 7/11

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. April 2003 **Deutsches Patent- und Markenamt** Der Präsident **Im Auftrag** 

Hois

Best Available Copy

## Verfahren zur Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymeren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren.

Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporarer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur  $T_{\rm g}$  von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung

10

5

. 20

30

15

**(**)

entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten. Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von Tg die Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter Tg fixiert. Bei erneutem erwärmen oberhalb Tg erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben. Die Eigenschaften der linearen Polyurethane sind für eine Anwendung zur abrufbaren Haarumformung unzureichend.

10

15

20

( )

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren und die hierfür erforderlichen Produkte für eine abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- 30 eine Zusammensetzung, welche mindestens ein vernetzbares Makromer, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Makromer
  - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und

- b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind,
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur Ttrans aufweist.
  - Ein weiterer Gegenstand der Brfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb Ttrans erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb Ttrans fixiert.
  - Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb Ttrans erwärmt.

Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem

10

20

ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhanden Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente.

Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion, z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{ ext{trans}}$  auf. Hierbei kann es sich um eine

\_ .

15

20

Schmelztemperatur T<sub>m</sub> oder um eine Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> handeln. Oberhalb von T<sub>trans</sub> weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T<sub>trans</sub>. Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T<sub>trans</sub> ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Die Übergangstemperatur T<sub>trans</sub> ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.

Prisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.

Geeignete, zu Formgedächtnispolymeren chemisch vernetzbare
Makromere oder Prepolymere sind Makromonomere, die polymerisiert
oder durch einzelne chemische Bindungen vernetzt werden können.
Die chemisch vernetzten Polymere werden in der WO 99/42147 auch
als Thermosetpolymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147
beschriebenen Makromere und Thermosetpolymere sind erfindungsgemäß
geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche,
thermoplastische Segmente (Schaltsegmente) mit einer
Übergangstemperatur Ttrans sind durch chemische, vorzugsweise

15

20

5

10

15

20

30

kovalente Bindungen vernetzt. Es werden also Schaltsegmente und Netzpunkte benötigt, wobei die Netzpunkte die permanente Form fixieren und die Schaltsegmente die temporäre Form. Der Formgedächtniseffekt beruht auf der Änderung der Elastizität bei über- oder unterschreiten der T<sub>trans</sub>. Das Verhältnis der Elastizitātsmodule unter- und oberhalb von Ttrans ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Es lassen sich vier Typen von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften unterscheiden: Netzwerkpolymere, durchdringende Netzwerke, semidurchdringende Netzwerke und gemischt durchdringende Netzwerke. Netzwerkpolymere können gebildet werden durch kovalente Verknüpfung von Macromonomeren, d.h. von Oligomeren oder Polymeren mit verknüpfbaren, reaktiven Endgruppen, vorzugsweise ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder photochemisch reaktiven Endgruppen. Die Vernetzungsreaktion kann z.B. durch licht- oder wärmesensitive Initiatoren, durch Red-Ox-Systeme oder deren Kombinationen oder initiatorfrei, z.B. durch UV-Licht, Wärme oder mechanischen Energieeintrag gestartet werden. Durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, die jede für sich aber nicht untereinander vernetzt sind. Gemischt durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine Komponente durch chemische Bindungen und eine andere Komponente durch physikalische Wechselwirkungen vernetzt ist. Semi-durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, von denen eine chemisch vernetzbar und die andere nicht vernetzbar ist und beide Komponenten nicht durch physikalische Methoden getrennt werden können.

Grundsätzlich geeignet sind alle synthetischen oder natürlichen Oligomere und Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen, welche dem vernetzten Fromgedächtnispolymer eine geeignete Übergangstemperatur T<sub>trans</sub> und geeignete Elastizitätsmodule oberund unterhalb von T<sub>trans</sub> verleihen und wobei die End- oder Seitengruppen entweder bereits bei der Herstellung oder

anschließend durch eine Derivatisierung in einer reaktiven Form vorliegen, die eine Vernetzungsreaktion mit den o.g. Methoden zulassen. Geeignete Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel

 $A1 - (X)_n - A2$  (I)

wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und -(X)n- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A1 und A2 sind bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Das Segment (X)n steht vorzugsweise für Polyester-, Oligoester-, Polyalkylenglykol-, Oligoalkylenglykol-, Polyalkylencarbonat- und Oligoalkylencarbonatsegmente, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind. Geeignete Makromonomere zur Bildung von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften sind Oligo- oder Poly(s-caprolactone), Oligo- oder Polylactide, Oligo- oder Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder deren Blockcopolymere, wobei die genannten Polymere oder Oligomere end- oder seitenständig mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise Acrylaten oder Methacrylaten substituiert sind.

Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln. Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginate, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly(ß-hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoate) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen. Synthetisch modifizierte natürliche Polmere sind z.B. Cellulosederivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Cellu-

.

5

10

15

20

loseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder
Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder
Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind
Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose,
Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose,
Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat,
Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulosetriacetat oder Cellulosesulfat Natriumsalz. Diese werden
nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

10

15

Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene,
Poly (vinylalkohole), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren,
Polyanhydride, Polycarbonate, Polyacrylate, Polyalkylene,
Polyacrylamide, Polyalkylenglycole, Polyalkylenoxide,
Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether,
Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon,
Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane
sowie deren Copolymere. Beispiele geeigneter Polyacrylate sind
Poly (methylmethacrylat), Poly (ethylmethacrylat),
Poly (butylmethacrylat), Poly (isodecylmethacrylat), Poly-

Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat),
Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat), Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat),
Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder
Poly(octadecylacrylat), Geeignete synthethische, leicht biologisch
abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxysäuren wie Polylactide,
Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat);
Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactidco-(s-caprolacton)]; Poly[glycolid-co-(s-caprolacton)];
Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate);
Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und

Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure), Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.

5

10

15

20

30

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung enthalten mindestens eines der oben genannten, zu Pormgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromere oder Prepolymere in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten flüssigen Medium. Die Zusammensetzung kann als Lösung, Dispersion, Emulsion, Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige Medium ist vorzugsweise kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung eine Mischung aus (A) Makromeren die mit mindestens zwei reaktiven, vernetzbaren Gruppen substituiert sind und (B) Makromeren, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel

$$R-(X')_{n}-A3$$
 (II)

wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')n- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A3 ist vorzugsweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe. Das Segment (X')n steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus (A) endständig an beiden Enden mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (B) endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykol-monoalkylethern, wobei die Alkylengruppen vorzugseise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen vorzugsweise C1- bis C30-Alkylgruppen sind. Als Komponente (A)

sind z.B. geeignet: Poly(&-caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylen-glykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonat-dimethacrylat. Als Komponente (B) sind z.B. geeignet: Poly-(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrigalkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyklische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder flüssige organische Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesonders Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 90 Gew.% vor.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten.

Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen,

1

\_\_

20

anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrigalkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere 15 des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, 20 filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsaure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsaure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol oder hochmolekulares Chitosan, organolösliche Derivate des Chitosans, Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden, 30 chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden.

Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern. Unter den kationischen Polymeren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat Copolymere zu nennen. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das Copolymerisat des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, das Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcarprolactam, das quaternierte Ammoniumsalz, hergestellt aus Hydroxyethylcellulose und einem mit Trimethylammonium substituierten Epoxid, das Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer und diquaternare Polydimethylsiloxane.

10

15

20

30

Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.

Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Nonaerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Nonaerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N2, N2O und CO2 sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer

Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

5

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew. %. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm<sup>2</sup>/s , besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s<sup>-1</sup>.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines 15 Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 20 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole,

Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis

10.000 g/mol.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise

verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleizeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehnde Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln.

20

15

Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe. Geeignet sind: Nitrofarbstoffe (blau):

1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue

No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol
(HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12),

4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-

[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet
No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Aminoethylamino)4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol.

10

20

30

હું 🖞

5

Nitrofarbstoffe (rot):

1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI76070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-

hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-((2Hydroxyethyl)methylamino)-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-

4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange
No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-

[(2-Hydroxyethyl) amino] -4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl) amino] -benzoesäure, 2Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol,
4-[(3-Hydroxypropyl) amino] -3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-((2-hydroxyethyl) amino) -2-nitropyridin, 3Amino-6-((2-hydroxyethyl) amino) -2-nitropyridin, 3-Amino-6(ethylamino) -2-nitropyridin, 3-((2-Hydroxyethyl) amino) -6-

3.5

(methylamino) -2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino) -2nitropyridin, 6-(Ethylamino) -3-((2-hydroxyethyl)amino) -2nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14).

5

10

15

20

( )

## Nitrofarbstoffe (gelb): 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxy-

ethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-

Hydroxyethyl) amino] -5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl) amino] -1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl) amino] -4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl) amino] -3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl) amino] -5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 1-Amino-4-((2-aminoethyl) amino) -5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl) amino] -3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl) amino] -3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl) amino] -3-nitro-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl) amino] -3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl) amino] -3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl) amino] -3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl) amino] -3-nitro-benzonitril (HC

Yellow No. 15) 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-((2-hydroxyethyl)amino)-1-nitrobenzol.

### Chinonfarbstoffe:

1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23),
1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon
(CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-meth

sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2anthracencarbonsaure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon 10 (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-(6-((3-Chlor-4-(methylamino) phenyl) imino) -4-methyl-3-oxo-1,4cyclohexadien-1-yl)harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-15 hydroxyethyl)amino)phenyl)amino)-5-((2-hydroxyethyl)amino)-2,5cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 5-Hydroxy-1,4naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 4-((5-20 ((2-Hydroxyethyl)amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)imino)-4,5dihydro-5-((2-hydroxyethyl)imino)-1-methyl-1H-Pyrazol-

#### Basische Farbstoffe:

sulfat (1:1) , hydrat (1:1) .

9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)30 carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015 Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Bthyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-

benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio) phenyl) amino] -1(4H) -naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino) dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäurechlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-10 methylphenyl)carbeniumchlorid (CI42510 Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaminiumchlorid 15 (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid, 1-[(4-Amino-3nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenaziniumchlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethyl-20 amino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-iumchlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azol-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di[4-(dimethylamino)phenyl]iminomethanhydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-30 phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10anthrachinon-chlorid.

#### Neutrale Azofarbstoffe:

1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4nitrophenyl)azo]-benzol (Disperse Black No. 9), 4-[(4-Aminophenyl) azo] -1-[di(2-hydroxyethyl) amino] -3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-((4-(Acetylamino)phenyl)azo)-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

10

( )

#### Saure Farbstoffe:

6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäuredinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsaure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-15 x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3carbonsaure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on 20 (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-((4-Amino-3sulfophenyl) azo) benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (CI13015, Acid Yellow No. 9), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylaminobenzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure Mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsaure-30 dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 4-Hydroxy-3-[(2-methoxyphenyl)azo]-1-naphthalinsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14710; Acid Red No. 4), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-

disulfonsaure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No.

18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-35

disulfonsaure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraioddibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7naphthol-1,3-disulfonsaure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380 Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-ondinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz Betain 20 (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz Mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino) phenyl] (2,4-disulfophenyl) carbenium-inneres salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbeniuminneres salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)~9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-30 natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 1-Amino-4-(phenylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsaure (CI62055; Acid Blue No. 25), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74),

5

10

9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo) -2,7-naphthalin-disulfonsäure Dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1naphthalin-sulfonsaure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

5

10

15

30

( )

Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sein können, sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.

Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200  $\mu$ m, insbesondere 3 bis 150  $\mu$ m, besonders bevorzugt 10 bis 100  $\mu$ m. Bevorzugt sind

anorganische Pigmente. Die anorganischen Pigmente können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise hergestellt aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit. Bei den Pigmenten kann es sich um Weißpigmente wie z.B. Titandioxid oder Zinkoxid, um Schwarzpigmente wie z.B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z.B. Ultramarin oder Eisenoxidrot, um Glanzpigmente, Metalleffekt-Pigmente, Perlglanzpigmente sowie um Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzpigmente handeln, wobei vorzugsweise mindestens ein Pigment ein farbiges, nicht-weißes Pigment ist. Geeignet sind 10 Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente, schwefelhaltige Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallcyanide, Metallsulfate, -chromate und -molybdate sowie die Metalle selbst (Bronzepigmente). Geeignet sind insbesondere Titandioxid (CI 77891), schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI 15 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI77510), Carmine (Cochineal). Besonders bevorzugt sind Pigmente auf Mica- bzw. Glimmerbasis welche mit einem 20 Metalloxid oder einem Metalloxychlorid wie Titandioxid oder Wismutoxychlorid sowie gegebenenfalls weiteren farbgebenden Stoffen wie Eisenoxiden, Eisenblau, Ultramarine, Carmine etc. beschichtet sind und wobei die Farbe durch Variation der Schichtdicke bestimmt ist. Derartige Pigmente werden beispielsweise unter den Handelsbezeichnung Rona®, Colorona®, Dichrona und Timiron von der Firma Merck, Deutschland vertrieben. Organische Pigmente sind z.B. die natürlichen Pigmente Sepia, Gummigutt, Knochenkohle, Kasseler Braun, Indigo, Chlorophyll und andere Pflanzenpigmente. Synthetische organische 30 Pigmente sind z.B. Azo-Pigmente, Anthrachinoide, Indigoide, Dioxazin-, Chinacridon-, Phtalocyanin-, Isoindolinon-, Perylenund Perinon-, Metallkomplex-, Alkaliblau- und

Diketopyrrolopyrrolpigmente.

.

Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%.

Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind Silikonverbindungen sowie kationaktive Stoffe, die auf Grund von kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweisen. Geeignete kationaktive Stoffe sind ausgewählt aus kationischen Tensiden, betainischen, amphoteren Tensiden, kationischen Polymeren, Silikonverbindungen mit

10

30

(:)

15 Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: Dimethicon), α-Hydro-ω-hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxy-trimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI: Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer

derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten und Betain.

kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch

Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyol Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon). Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigefügt werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.\footnote{\chi}. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.\footnote{\chi}. Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.\footnote{\chi}, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.\footnote{\chi}, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01

Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

30

15

20

bis 10 Gew.%.

#### Beispiele

Beispiel 1: Haarbehandlung mit einem Thermoset Formgedächtnispolymer

	A
Poly(E-caprolacton)dimethacrylat1)	2 g
THF	Ad 100 g

hergestellt gemäß Beispiel 2 der WO 99/42147

5

15

20

25

30

Auf glatte Haarsträhnen einer Länge von je 19 cm wurden ca. 1 g der Zusammensetzung aufgebracht. Die Strähnen wurden auf Wickler gewickelt und getrocknet. Anschließend wurde auf ca. 65 bis 70°C erwärmt und photochemisch (UV-Licht; Hg-Lampe oder Gesichtsbräuner) ausgehärtet. Nach Aushärtung und Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Wickler entfernt. Die Locken (aufgeprägte permanente Form) hatten eine Länge von 8 cm.

Zur Simulation einer Deformation durch Kaltverformung wurden die Locken mit einem Gewicht von je 25 g beschwert und a) 1 Stunde, b) 2 Stunden und c) 3 Stunden bei Raumtemperatur ausgehängt. Die Längen der Locken nach Deformation betrugen a) 10 cm, b) 10 cm und c) 11,2 cm.

Nach Abnahme der Gewichte wurde auf ca. 65-70°C erwärmt. Die Locken zogen sich spontan zusammen auf Längen von a) 8 cm, b) 8 cm und c) 8,3 cm. Dies entspricht Wiederherstellungsgraden der aufgeprägten Frisurenform von a) 100 %, b) 100 % und c) 91 %. Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach (vgl. Figur 2): Recovery = (11 \* 12) / (11 \* 10)

Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wurde eine gewellte Strähne (Locke) einer Länge von 3,2 cm auf ca. 65-70°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge von 6,3 cm gestreckt und abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 65-70°C zog sich die Locke spontan zusammen auf eine Länge von 3,9 cm.

Dies entspricht einem Wiederherstellungsgrad der aufgeprägten Frisurenform von 77 %.

Beispiele 2 bis 31: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew. %

Macromer in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (50/50) mit den folgenden

Macromeren bzw. Macromermischungen mit den folgenden

Gewichtsverhältnissen

	2	3	4	5	6	7	8	9
PEG(4k)-DMA	100	100						
PEG(8k)-DMA			100	100	70	70	80	80
PPG- (475)-				-	30	30	20	20
ма								
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

	10	11	12	13	14	15	16	17
PEG(8k)-DMA	70	70	80	80	70	70	80	80
PEG- (526)-	30	30	20	20				
PPG-(430)-				<del> </del>	30	30	20	20
MA								
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

	18	19	20	21	22	23	24	25
PEG(8k)-DMA	70	70	80	80	70	70	80	80
NoO-	30	30	20	20				
PPG(400)-MA								
MeO-PEG-					30	30	20	20
(300) -MA								
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

	26	27	28	29	30	31
PEG(8k)-DMA	70	70	80	80		
MeO-	30	30	20	20		

PPG(200)-MA	<u> </u>					
PEG (10k) -					100	100
DMA						
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

Die Anwendung der Zusammensetzungen 2 bis 31 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

Beispiele 32 bis 41: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer
Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew. %
Macromer in THF mit den folgenden Macromeren bzw.

Macromermischungen mit den folgenden Gewichtsverhältnissen:

			7.4	25	36	37	38	39	40	41
	32	33	34	35	36	3 /	30			
PLGA (7k) -	100	100								
DMA										
PC1(10k)-			100	100	70	70	70	70	70	70
DMA										
NoO-					30	30				ļ
PPG(400)-MA					Ì	_				
NoO-							30	30		
PPG (475) -MA			1		ļ					
PEG (526) -MA		-							30	30
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN
	l		<u>.t</u>		ــــــــــــــــــــــــــــــــــــــ			7	1 1	

Die Anwendung der Zusammensetzungen 32 bis 41 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

Beispiel 42: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

Es wurde eine Zusammensetzung hergestellt aus 2 Gew.% PLGA(7k)-DMA

Macromer in Ethylacetat und auf das Haar aufgebracht. Nachdem das

Haar in Form gebracht wurde, wurde die Form duuch Bestrahlung mit

UV-Licht fixiert.

Die Herstellung der in den Beispielen 2 bis 42 verwendeten Makromere erfolgte analog wie in der WO 99/42147 beschrieben.

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen bedeuten: PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA:

Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat

5 PPG-(475)-MA, PPG-(430)-MA: Poly(propylenglykol)-methacrylat PEG-(526)-MA: Poly(ethylenglykol)-methacrylat NOO-PPG(400)-MA, NoO-PPG(475)-MA:

Nonyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

MeO-PEG-(300)-MA: Methyl-poly(ethylenglykol)-methacrylat

MeO-PPG(200)-MA: Methyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

PLGA(7k)-DMA: Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat

PCl(10k)-DMA: Poly(E-caprolacton)-dimethacrylat

#### Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
  - eine Zusammensetzung, welche mindestens ein vernetzbares
     Makromer, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer
     bildet, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Makromer
    - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
    - b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind,
  - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
  - anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird,

wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T<sub>trans</sub> aufweist.

- 2. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 1 programmierte
   Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb Ttrans erwärmt wird,
  - das Haar in eine zweite (temporare) Form gebracht wird und
  - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{\mbox{trans}}$  fixiert wird.
- 3. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1 programmierten Frisur (permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 2 oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb Ttrans erwärmt wird.

10

5

15

30

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel

$$A1 - (X)_n - A2$$
 (I)

wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und -(X)n- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

. 10

30

- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus mit mindestens zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen substituierten Polyestern, Oligoestern, Polyalkylenglykolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylencarbonaten und Oligoalkylencarbonaten.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das

  vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Poly(E-caprolacton)
  dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-coglycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat,

  Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG
  dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat,

  Hexamethylencarbonatdimethacrylat.
  - 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.
  - 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel

$$R-(X')_n-A3$$
 (II)

wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')n- für ein

divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

- Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus mit einer Acrylatoder Methacrylatgruppe substituierten Polyalkylenglykolen, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere.
  - 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche, mit nur einer chemisch reaktiven Gruppe substituierte Makromer ausgewählt ist aus Poly- (ethylenglykol) monoacrylat, Poly(propylenglykol) monoacrylat und deren Monoalkylether.

10

- 15 11. Kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage mindestens ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur Ttrans aufweist und wobei das Makromer
  - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
    - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind.
  - 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer zu 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.
- 13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines zusätzlichen Makromers mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe und/oder mindestens ein Wirkstoff, ausgewählt aus haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen enthalten ist.

14. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses vorliegt.

15. Verwendung von zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromeren zur Haarbehandlung, wobei die Makromere

- a) vernetzbare Bereiche enthalten, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind
   und wobei die Formgedächtnispolymere mindestens eine
   Übergangstemperatur T<sub>trans</sub> aufweisen.

15

10

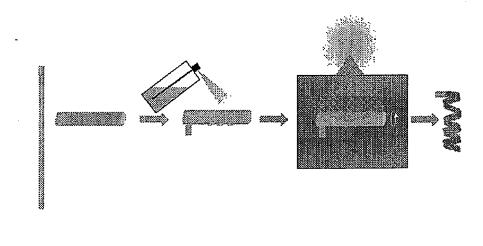
#### Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren beschrieben. Hierbei wird eine Zusammensetzung, welche ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer bzw. Prepolymer enthält, auf das Haar aufgebracht, das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht und anschließend wird die permanente Form durch chemische Vernetzung des Makromers bzw. Prepolymers unter Ausbildung eines Formgedächtnispolymers fixiert. Die Makromere oder Prepolymere enthalten durch chemische Bindungen vernetzbare Bereiche sowie nicht chemisch vernetzbare thermoplastische Bereiche. Die Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur T<sub>trans</sub> auf. Zusätzlich zu der permanenten Frisurenform kann eine zweite (temporäre) Form aufgeprägt werden. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben zur Wiederherstellung einer zuvor programmierten, permanenten Frisurenform, welche vorübergehend in eine temporäre Form umgeformt oder anderweitig deformiert wurde.

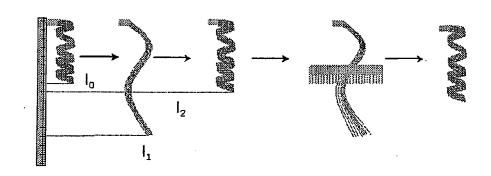
10

5

Figur 1:



Figur 2:



# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER.

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.